

文章编号: 1000-582x(2000)03-0077-04

② 77-79, 83

用从头计算研究煤表面与甲烷分子相互作用

陈昌国¹, 魏锡文¹, 鲜学福²

(1. 重庆大学应用化学系, 重庆 400044; 2. 重庆大学采矿工程系, 重庆 400044)

0641.3
0647.32

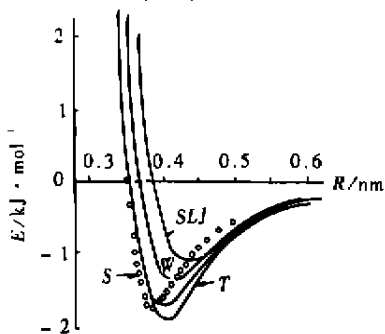
摘要: 依据所提出的煤表面原子簇模型, 量子化学从头计算(STO-4-31G)表明甲烷分子与煤表面相互作用是各向异性的, 最大作用势(吸附势)为 2.65 kJ/mol, 旋转势垒为 1.34 kJ/mol. 结果表明甲烷在煤粒表面上的吸附属物理过程(表面凝聚).

关键词: 煤; 甲烷分子; 作用势; 量子化学; 从头计算
中图分类号: O 641.3 **文献标识码:** A

相互作用 吸附

甲烷在煤层中的吸附同甲烷分子与煤表面的相互作用以及甲烷分子之间的相互作用有关. 分子间相互作用势(函数)是描述分子间作用力的主要参数, 并可从实验数据导出或从理论上计算.

人们对 CH₄ 双分子间的相互作用势研究较多^[1-4], 其结果也因方法而异(图 1). CH₄ 双分子势能曲线的特性参数 (*R_e*, *D_e*) 大多为 *D_e* = 1.5 ~ 1.9 kJ/mol, *R_e* = 0.36 ~ 0.43 nm. Kolos 等通过 6 个甲烷双分子构型的量子化学从头计算表明 CH₄ 双分子间的相互作用势是各向异性的, 但采用经验的 Lennard-Jones 势函数进行计算或从粘度和二级 Virial 系数推出的势函数则是各向同性的(球平均)^[4].



SLJ—L-J 经验势; S—二级 Virial 系数; T—电子气近似;

W—固体 CH₄ 的数据; ○—固体 CH₄ 的低温数据

图 1 CH₄ 双分子间的相互作用势

甲烷分子在固体表面的吸附和相互作用研究是多方面的. 余华根等用 LEPS 近似方法计算势能面来研

究 CH₄ 在金属 Ni 表面的活化化学吸附与解离几率⁵. 马晨光等则用 MS-X_α 方法研究了 CH₄ 在 Ni 表面的吸附解离反应, 并用密置层原子簇模型 Ni₁₂ 来模拟金属的表面^[6]. Bennett 等采用 EHMO 和 CNDO/2 半经验方法研究了 H、C、O、N、F 等多种原子在石墨(002)面上的化学吸附^[7]. 他们用 C₁₈ 平面原子簇模型来模拟石墨(002)面, 并对 C—C 键长优化计算, 结果仍为 0.142 nm (与石墨相同). 计算表明上述原子在石墨表面上的吸附位置是不相同的. Lukovits 用 Lennard-Jones 经验势研究了 CH₄ 与石墨(002)面的相互作用, 而 Phillips 和 Hammerbacher 使用“全部 C 原子”进行了计算^[8,9].

尽管经验性的势函数法可以从理论上计算分子间的相互作用势, 但量子化学方法尤其是从头计算法更为严格, 也无需引入经验参数^[10]. 笔者采用这一方法对 CH₄ 在煤表面上的吸附进行理论计算, 同时对模型选择的影响也进行了讨论.

1 吸附模型

大量的研究均已表明^[11], 煤、焦、炭、炭墨等非晶质高碳物料都由微晶石墨片或芳核组成, 其尺寸大小不等, 小的零点几 nm, 大则几十 nm, 它们经过高温热处理, 其芳核逐渐长大并向石墨转化. 所以就选用石墨(002)面来模拟煤核表面. 由于进行量化计算时所取石墨表面大小有限(实为一原子簇), 加之补偿 H 的

· 收稿日期: 1999-08-18

基金项目: 国家教委博士学科点基金资助项目

作者简介: 陈昌国(1960-), 男, 重庆垫江人, 博士, 教授, 主要研究方向为物理化学.

引入,从而使得与煤核表面的实际情况还是比较相符的。

图2给出了石墨表面(002)的模型(a)以及用于量化计算的原子簇模型(b).在图2(b)中添加了6个补偿H原子以饱和碳原子的 σ 成键而同时不影响芳核中大 π 键的成键状态。这种方法在原子簇模型计算中经常采用^[10]。

当甲烷吸附在煤表面时,甲烷分子的定向可能有多种方式。根据文献[9,12],此处主要考虑甲烷分子呈正、倒三角锥吸附在煤表面的情况,若甲烷C-H投影与煤核C-C键之间的夹角为 φ (见图3),则 φ 的改变相当于 CH_4 围绕其三重轴(3)旋转。 $\varphi = 0^\circ$ 为重迭式, $\varphi = 60^\circ$ 为交叉式。

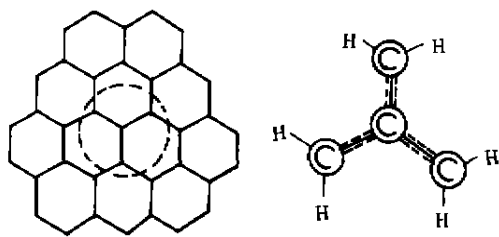


图2 石墨(002)面(a)和煤表面(b)模型

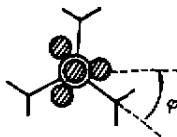


图3 φ 角的定义

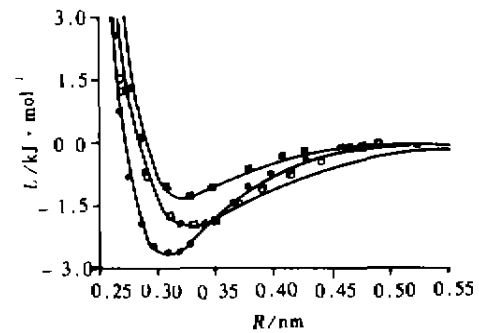
在计算时,采用的原子间距即键长为: $R_{\text{C-C}} = 0.142 \text{ nm}$ (石墨中的标准值), $R_{\text{C-H}} = 0.1093 \text{ nm}$ (CH_4), 0.108 nm (补偿H)。它们均为标准值^[10],未进一步优化。基组则采用了价层分裂基4-31G,全部轨道参数均为标准值^[10]。

2 吸附势能曲线

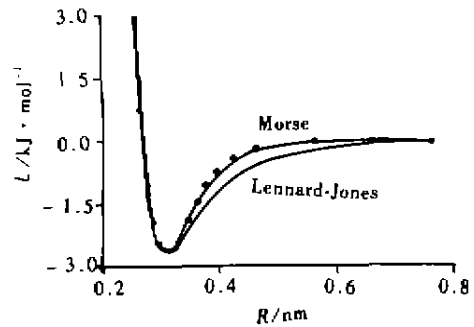
若 CH_4 的H原子到煤表面的距离为 R ,则当 R 一定时可算出整个吸附体系的能量 $E(R)$,最后由一系列的 E 可得吸附势能曲线: $U(R) = E(R) - E(\infty)$,计算结果如图4所示。

描述分子间相互作用势的经验解析分式很多,如Morse函数,Varsh函数,Lennard-Jones势函数及其改进型等^[13]。其中Morse函数和Lennard-Jones(12-6)势函数精度虽差些,但因简单仍被广泛使用,而且Morse参数可直接用于振动光谱的理论计算与分析。

当用Morse函数



(a)



(b)

●(重迭式); □(交叉式)—正三角锥构型;
○(重迭式); □(交叉式)—倒三角锥构型

图4 吸附势能曲线

$$U(R) = De[1 - e^{\beta(R_e - R)}]^2 - De$$

去拟合计算结果时,发现拟合程度较好(相关系数 $r > 0.995$),见图4(a),相应的Morse参数(R_e, De)总结于表1。 R_e, De 可理解为吸附态, De 则为甲烷与煤表面的相互作用势(吸附势)。

但若用Lennard-Jones(12-6)势函数

$$U(R) = 4De[(\sigma/R)^{12} - (\sigma/R)^6]$$

去拟合地则误差稍大,见图4(b),其中 $R_e = 2^{1/6}\sigma$,故使用Morse函数。

根据 De 的大小, CH_4 分子以正三角锥重迭式吸附为最稳定(能量最低),相互作用势 $De = 2.65 \text{ kJ/mol}$ 。显然, CH_4 在煤表面上的吸附属于物理吸附,因为 R_e, De 均表现为典型的分子间作用力的大小^[14]。

不同构型的计算结果表明了 CH_4 分子与煤表面的相互作用是各向异性的。虽然 CH_4 是非极性分子,但其中的 $\text{C}^{\delta-} - \text{H}^{\delta+}$ 却是极性。当 CH_4 以正三角锥重迭式吸附在煤表面上时,C-H中带正电荷的H与离域大 π 键中的电子直接吸引,因此可以预计重迭式应比交叉式的作用能大。

Lukovits用Lennard-Jones经验势函数(12-6型)计

算了 CH_4 与石墨表面(002)的相互作用, 结果为 $D_e = 11.8 \text{ kJ/mol}$, $R_e = 0.354 \text{ nm}$, 其中石墨模型为每层 133 个 C 原子, 共 4 层, 总 C 原子数为 532 个^[8]; 而 Phillips 和 Hammerbacher 使用“全部 C 原子”的结果却为 $D_e = 13.8 \text{ kJ/mol}$, $R_e = 0.328 \text{ nm}$ ^[9]. 亦即计算的石墨模型越大, 作用能也就要大些。不过, 煤中的芳香层片要小得多, 故其作用势理应小些。

表 1 吸附 Morse 参数

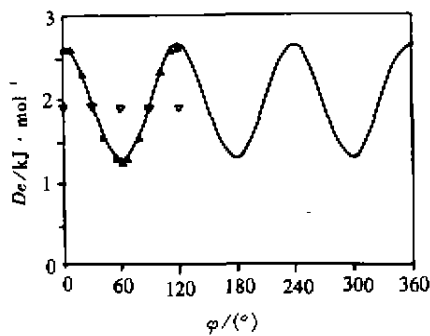
吸附方式	正三角锥构型		倒三角锥构型
	重迭式($\varphi = 0^\circ$)	交叉式($\varphi = 60^\circ$)	($\varphi = 0^\circ, 60^\circ$)
$D_e/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	2.65	1.31	1.95
R_e/nm	0.309	0.324	0.330
β/nm^{-1}	20.1	20.1	16.5

3 吸附旋转势垒

上节主要讨论了重迭式($\varphi = 0^\circ$)和交叉式($\varphi = 60^\circ$)两种构型的吸附势能曲线分布。若将 D_e 对 φ 作图则可得旋转势能曲线(如图 5 所示)。显然倒三角锥构型的作用势近似为一常数, 不随 φ 变化。而正三角锥构型, 若用函数

$$D_e = D_e' + (\Delta D_e/2)\cos 3\varphi$$

去拟合, 则可得 $D_e' = 1.98 \text{ kJ/mol}$, $\Delta D_e = 1.34 \text{ kJ/mol}$. 旋转势垒 ΔD_e 为重迭式和交叉式的 D_e 之差, 平均势能 D_e' 则与倒三角锥构型几乎一样。已知乙烷分子($\text{CH}_3 - \text{CH}_3$)中甲基的内旋转势垒为 12.3 kJ/mol . 所以, 吸附 CH_4 分子的旋转势垒 1.34 kJ/mol 是很小的, 并小于分子热运动能量 $RT = 2.5 \text{ kJ/mol}$ (300 K).



▲—正三角锥构型 △—倒三角锥构型

图 5 吸附旋转势能曲线

CH_4 为正三角锥吸附时存在旋转势垒可以理解, 而 CH_4 为倒三角锥吸附时无旋转势垒则表明在讨论石墨之类高炭物质表面的作用时, 表面模型可以只取一层。因为在无定形碳中的微晶石墨的层间距 $d_{002} \geq 0.3353 \text{ nm}$ 远大于 CH_4 中一个 H 的三个 H 所在平面

的距离, 即 $1.5R_{\text{C-H}} = 0.164 \text{ nm}$.

4 煤与甲烷分子作用机理的讨论

煤的许多性质和大量的研究都已表明, 煤的结构与石墨的结构类似。根据文献[13], 石墨中芳香碳层之间的结合能为 5.4 kJ/mol 左右, 基本上属于分子间的 van der Waals 力作用。甲烷因其饱和的成键结构而表现出极大的化学惰性, 其 9.4 kJ/mol 的液化热即是很好的说明。上述量子化学计算表明当甲烷吸附于煤(石墨)002 面时, 最大吸附势仅为 2.65 kJ/mol . 这显然属于一物理吸附过程, 即表面凝聚^[15]. 已有的研究表明: 要使甲烷分子在吸附过程中被活化(化学吸附), 必须要有 O^{2-} (如 Al_2O_3 , CeO_2 等) 的参加以便形成氢键才行^[16], 否则即使在静电场很强的 NaCl 表面也只能产生物理吸附(吸附热为 12 kJ/mol 左右)^[12].

参 考 文 献

- [1] MATHEWS G P, SMITH E B. An Intermolecular Pair Potential Energy Function for Methane[J]. Mol Phys, 1976, 31: 1 719.
- [2] TABISZ G C. An Intermolecular Potential for $\text{CH}_4 - \text{CH}_4$ Calculation with the Electron Gas Approximation[J]. Chem Phys Lett, 1977, 52: 125.
- [3] RIGHINI R, MAKI K, KLEIN M L. An Intermolecular Potential for Methane[J]. Chem Phys Lett, 1981, 80: 301.
- [4] KOLOS W, RANGHINO G, CLEMENTI E, et al. Interaction of Methane Molecules[J]. Int J Quantum Chem, 1980, 17: 429.
- [5] YU HUA-GEN, CHENG JI-YAN. The Activated Chemisorption of Methane on Lickel: III - Dissociation Probability of CH_4 on Ni(100) Surface[J]. J Natural Gas, 1993, 2(3): 212.
- [6] 马晨生, 马理, 杨忠志. 用 X_α 方法对 CH_4 在 Ni(111) 表面吸附解离反应的理论研究[J]. 高等学校化学学报, 1994, 15(11): 1 704.
- [7] BENNETT A J, MCCARROLL B, MESSMER R P. Molecular Orbital Approach to Chemisorption: II - Atomic H, C, N, O and F on Graphite[J]. Phys Rev, 1971, B3(3): 1 397.
- [8] LUKOVITS I. Harmonic Force Field between the (001) Surface of Graphite and Adsorbed Methane[J]. Vib Spectros, 1990, 1: 135.
- [9] PHILLIPS J M, HAMMERBACHER M D. Methane Adsorbed on Graphite: I - Intermolecular Potential and Lattice Sums[J]. Phys Rev, 1984, B29(10): 5 859.
- [10] 廖沐真, 吴国是, 刘洪霖. 量子化学从头计算方法[M]. 北京: 清华大学出版社, 1984. 80 - 221.
- [11] 王曾辉, 高晋生. 炭素材料[M]. 上海: 华东化工学院出版社, 1991. 31 - 79.

(下转 83 页)

② 80-83

给定能量对称奇异哈密顿系统的非碰撞闭轨

程迪祥

(重庆邮电学院教务处, 重庆 400065)

0175.7

摘要: 在弱力型条件下, 依据于山路引理、Morse 指数及碰撞次数的估计, 研究了给定能量的对称奇异哈密顿系统的非碰撞周期解的存在性。

关键词: 奇异哈密顿系统; Morse 指标; 非碰撞解

对称奇异哈密顿系统,
(责任编辑 张小强)

非碰撞闭轨

* * * * *

(上接 79 页)

- [12] QUATTROCCI L M, EWING G E. Infrared Spectroscopy of Monolayer CH₄ on NaCl(100)[J]. J Chem Phys, 1992, 96(5):4 205.
- [13] KAPLAN I G. Theory of Molecular Interactions[M]. New York: Elsevier, 1986. 178 ~ 251.
- [14] RIGBY M, SMITH E B, WAKEHAM W A, et al. The Forces Between Molecules[M]. Oxford: Clarendon Press, 1986. 10 ~ 31.
- [15] GASSER P H P. 金属的化学吸附和催化作用[M]. 赵壁英译. 北京: 北京大学出版社, 1991. 63 ~ 85.
- [16] LI CAN, XIN QIN. FT-IR Spectroscopic Investigation of Methane Adsorption on Cerium Oxide[J]. J Phys Chem, 1992. 96: 7 714.

AB Intio Study on the Interaction between CH₄ and the Coal Surface

CHEN Chang-guo¹, WEI Xi-wen¹, XIAN Xue-fu²

(1. Department of Applied Chemistry, Chongqing University, Chongqing 400044, China;

2. Department of Mining Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

ABSTRACT: The atom cluster model of coal surface is proposed. Quantum chemical ab initio calculation with base set STO 4-31G indicates that the interaction between CH₄ and coal surface is anisotropy and the maximum interaction potential (or adsorption potential) is 2.65 kJ/mol, rotation potential barrier is 1.34 kJ/mol. These results have shown that the adsorption of methane on coal surface should be a physical process (that is, freezing on surface).

KEYWORDS: coal; CH₄; interaction potential; quantum chemistry; ab initio calculation

(责任编辑 张小强)